



(19)

200026538

(11) Publication number:

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11067393

(51) Intl. Cl.: D21H 17/37 D21H 17/28 D21H
21/16 D21H 23/04

(22) Application date: 12.03.99

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 26.09.00

(84) Designated
contracting states:(71) Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL
CORP
MISAWA CERAMICS CORP(72) Inventor: AIZONO TAKAFUMI
TAKEDA YASUAKI
WATANABE MASAKATSU
YOSHIHISA TORU
YOSHIDA HIDEAKI

(74) Representative:

(54) SIZING FOR PAPER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for sizing paper that can impart high sizing effect even in the wide pH range from the acidic region to the alkaline region and even in various kinds of pulp by using a self-emulsifiable alkenylsuccinic anhydride as a sizing component.

SOLUTION: By using a static mixing device in which the right twisted elements and the left twisted elements are arranged mutually in the axis direction as the adjacent elements are crossed at their edge parts, a

BEST AVAILABLE COPY

self-emulsifiable alkenylsuccinic anhydride including an emulsifier is emulsified with water to prepare the objective sizing agent of an alkenylsuccinic emulsion. A reactive monomers are graft-polymerized onto an acrylamide polymer and/or starch and the resultant graft polymer is added to the emulsion sizing agent and they are mixed with the static mixer in which the right twisted elements and the left twisted elements are arranged mutually in the axis direction as the adjacent elements are crossed at their edge parts. The resultant mixture is added to a pulp slurry in a prescribed amount to obtain the objective sizing effect.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265389

(P2000-265389A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

D 2 1 H 17/37

D 2 1 H 17/37

4 L 0 5 5

17/28

17/28

21/16

21/16

23/04

23/04

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-67393

(22) 出願日

平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人

000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(71) 出願人

390008280

ミサワセラミックス株式会社

愛知県江南市前野町東2番地の1

(72) 発明者

相園 啓文

神奈川県横浜市鶴見区北寺尾6-7-12-206

(74) 代理人

100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙のサイジング方法

(57) 【要約】

【課題】 自己乳化型アルケニルコハク酸無水物をサイズ剤成分として酸性域からアルカリ域の広い抄紙pH範囲においても、また、様々な種類のパルプにおいても高いサイズ効果を付与する紙のサイジング方法の提供。

【解決手段】 右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて、乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物を水により乳化しアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を得て、これにアクリルアミド系ポリマーおよび/またはデンブレン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーを、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて混合後、パルプスラリーに所定量添加して目的のサイズ効果を得る紙のサイジング方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて、乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物を水により乳化し、これにより得たアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤に、アクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーを、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて混合後、これをパルプスラリーに所定量添加して目的のサイズ効果を得る紙のサイジング方法。

【請求項2】 アクリルアミド系ポリマーが、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミド50～99重量%と反応性モノマー類1～50重量%とを重合して合成したポリマーである特許請求項1記載の紙のサイジング方法。

【請求項3】 デンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーが、デンブン類5～85重量%と反応性モノマー類15～95重量%とをグラフト重合して合成したポリマーである特許請求項1記載の紙のサイジング方法。

【請求項4】 乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物の固形分1に対して、アクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーを固形分重量比で0.05～5混合する特許請求項1記載の紙のサイジング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自己乳化型アルケニルコハク酸無水物をサイズ剤成分として酸性域からアルカリ性域の広い抄紙pH範囲においても、また、様々な種類のパルプにおいても高いサイズ効果を付与する紙のサイジング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より乳化剤を配合したアルケニルコハク酸無水物をカチオン化デンブン溶液または水で0.5～3重量%程度の低濃度で乳化し、中性抄紙用サイズ剤として使用する紙のサイジング方法が知られている（米国特許第3821069号）。またカチオン化デンブン溶液の代わりにある種のポリマーを使用する方法も知られている（特開昭58-45731，特開昭61-34298，特開平9-111692）。

【0003】 しかしながら、これらの方法で調製されたアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤は物理的安定性が十分ではなく、また水和反応を受けやすいためサイズ剤のエマルジョンが破壊されやすい。この破壊されたエマルジョンは、パルプと反応しないため、もは

やサイズ剤としては機能せず添加した量に相応のサイズ効果を得ることが出来ない。また、この破壊されたアルケニルコハク酸無水物エマルジョンは抄紙工程上の汚れの一因となる可能性があり、汚れは操業上のトラブルとなっていた。さらに、硫酸バンドを定着剤として用いる酸性領域では、エマルジョンの反応性が鈍くなるために目的のサイズ効果が得られないという欠点があった。

【0004】 アルケニルコハク酸無水物の乳化方法としてはホモジナイザー、ホモミキサー式乳化装置を用いる方法、あるいは高せん断力を持つタービンを用いる方法など、従来公知の混合や乳化方法があるが、これらを用いても機械的シエアによるエマルジョン粒子や、ポリマーやデンブンによって形成された保護コロイドの破壊が起こり、また、抄紙系内では均一な分散に必要とされる適切なエマルジョンの粒子径を形成することが出来ないために、乳化不良に起因する汚れが発生したり、目的とするサイズ効果を得られないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、上記のようなアルケニルコハク酸無水物をサイズ剤成分とする紙のサイジング方法の欠点を克服し、広いpH領域においても、また、様々な種類のパルプにおいても低添加率で優れたサイズ効果を示し、かつ、抄紙工程に汚れが発生しないアルケニルコハク酸無水物をサイズ剤成分とする新規な紙のサイジング方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アルケニルコハク酸無水物をサイズ成分とする紙のサイジング方法に関する上記の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて、まず乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物を水により乳化し、さらにこれにアクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーを、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて混合後、パルプスラリーに所定量添加することにより、サイズ効果が優れるばかりでなく、抄紙工程汚れによるトラブルも著しく改善することが出来ることを見出した。また、硫酸バンドを定着剤として用いる酸性領域でも十分にサイズ効果を発揮し、酸性域からアルカリ域の広い抄紙pH範囲で使用出来るという、従来のアルケニルコハク酸無水物をサイズ剤成分として用いた紙のサイジング方法には見られなかった卓越した性能を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 この新規な自己乳化型アルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤をサイズ剤成分とした紙のサイジング方法のサイズ効果改善、および汚れ低減効果

の理由は未だ全てが明らかではないが、本発明の紙のサイジング方法によって得られたアルケニルコハク酸無水物のエマルションは、(1)抄紙系内で分散や定着に必要な十分な粒径を有すること、(2)ポリマーの保護コロイドによるエマルション粒子の安定化などにより可能になったと推定される。

【0008】従来のカチオン化デンプン溶液やある種のポリマーを用いたアルケニルコハク酸無水物の様々な乳化方法においても、アルケニルコハク酸無水物エマルションは得られたが、紙のサイジングに適した乳化粒子径でなかったり、その保護コロイドによる安定化が十分ではなく、サイズ効果や汚れ抑制に十分ではなかったと推定される。

【0009】反応性サイズ剤であるアルケニルコハク酸無水物は、パルプセルロース上の水酸基と結合し、パルプ上に定着することにより紙の吸水性を制限しサイズ効果を示すと考えられている。しかし、この時にアルケニルコハク酸無水物が加水分解して開環酸になると、セルロースとの結合が出来ないためにサイズ効果を発揮することが出来ない。さらに、この開環酸は抄紙系内の汚れ発生の一因となり悪影響を及ぼす。すなわち、アルケニルコハク酸無水物とセルロースの結合形成と、一方の加水分解による開環酸の生成は競争反応であり、後者をいかに抑制出来るかが、サイズ効果の良好な発現と汚れ抑制の解決策となるものと考えられる。

【0010】本発明において乳化後にポリマーを混合しているが、これはアルケニルコハク酸無水物のエマルション粒子に対して、水の攻撃を回避し安定化の働きがある保護コロイドとして作用していると考えられる。すなわち、アルケニルコハク酸無水物エマルションに対して、ポリマーによる保護コロイドをいかに良好に形成し、かつこれが十分な保護性能を有しているかが、開環酸生成を抑制し、サイズ効果の発現や汚れ抑制の程度を左右することになる。本発明者らはこれらの点に着目し鋭意研究を重ねた結果、紙のサイジングに於いては、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて、乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物を水により十分に乳化した後、引き続き同上の静止混合手段を用いてアクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンプン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーを混合することにより、このポリマーによる保護コロイドが良好に形成されアルケニルコハク酸無水物エマルションの物理的安定性が改善し、サイズ効果が優れるばかりでなく、抄紙工程汚れによるトラブルも著しく改善することが出来ることを見い出した。

【0011】本発明で良好な紙のサイジングが可能になったもう一つの理由は、ポリマーによる良好な保護コロイド形成とそれによるエマルションの安定化の他に、本

発明の紙のサイジング方法に適切な粒径を持ったアルケニルコハク酸無水物エマルションを製造出来たことにも起因すると考えられる。本発明者らはエマルション粒子径と紙のサイジングについて鋭意検討を重ねてきた結果、良好なサイズ効果をもたらすアルケニルコハク酸無水物エマルションの粒子径は0.5~2 μ mであり、より好ましくは1~1.5 μ m程度であった。すなわち、粒径が小さすぎるとエマルションのパルプ上の歩留まりが悪化するために目的のサイズ効果が得られない。また逆に、大きすぎるとエマルションの歩留まりは良くなるが、パルプ上で均一に分散されずやはり目的のサイズ効果を得ることができない。さらに、粒径の大きなエマルションは抄紙系内で凝集しやすくなり、汚れ発生の一因ともなると推定される。本発明においては自己乳化型アルケニルコハク酸無水物中の乳化剤による乳化作用と、必要十分な乳化能力をもつ右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段による相互作用によって、適切な粒径を有するアルケニルコハク酸無水物エマルションを得ることが出来たために、従来の方法よりもサイズ効果が改善したと考えられる。

【0012】本発明の紙のサイジング方法で用いる乳化および混合の方法には右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いることを特徴とする。混合および乳化方法にはホモジナイザー、ホモミキサー式乳化装置を用いる方法、あるいは高せん断力を持つタービンを用いる方法など従来公知の混合や乳化方法があるが、これらを用いて乳化および混合を行うと、過度の機械的シエアによるエマルション粒子の破壊、ポリマー分子の破壊、保護コロイドの破壊、あるいは抄紙系内で均一な分散や定着に適切な粒子径をもつエマルション形成が出来ないため本発明の効果は得られない。本発明で右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を乳化及び混合に用いる理由は、乳化では乳化剤の働きを得て適切な粒子径を有するエマルション形成を行わせしめ、混合ではエマルションや添加したポリマーの破壊を引き起こさない程度の必要十分なシエアによる接触混合作用により、ポリマーによるエマルションの保護コロイド形成を可能とならしめるためである。加えて、この静止混合手段自体が別の動力源を必要とせず、極めてシンプルな構造を持ったため、取り付けはシステムのラインの一部に組み込むだけで済むメリットもある。すなわち本発明で用いる右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段は、本発明に最適な乳化及び混合手段であると同時に、簡易でかつ安価なシステムであるというメリットと両立するものである。

【0013】以上の理由により、本発明の紙のサイジング方法では適切な粒径のアルケニルコハク酸無水物エマルジョンとポリマーによる保護コロイド形成のため、エマルジョンの破壊もなく、抄紙工程汚れによるトラブルも著しく減少し、同時に添加した量の分だけ紙に定着しサイズ効果を発揮することが出来るため、優れたサイズ効果と汚れ低減の両立が可能となった。

【0014】本発明に用いる右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段は公知のラインミキサーなどでよく、米国特許3286992、特公平1-31928、特開昭57-167726などに開示されたものが使用できる。例えば、この静止混合手段を備えた実開平6-24732に記載の製紙用サイズ剤乳化装置を本発明の紙のサイジング方法で用いる乳化および混合方法に用いると、適切な粒子径を有するアルケニルコハク酸無水物エマルジョンが得られ、一方で保護コロイド作用をもつポリマーの破壊も起らず、その結果安定性に優れた紙のサイジングが可能である。この静止混合手段のエレメント数は所定の乳化が出来ればよく、特に規定しない。

【0015】本発明に用いるアルケニルコハク酸無水物は、特公昭53-28526等公知の方法により、オレフィンと無水マレイン酸を付加反応させたものが使用出来る。用いるオレフィンとしては、炭素数16~20の直鎖内部オレフィンがサイズ効果に優れている点で望ましい。分岐オレフィンを原料としたアルケニルコハク酸はサイズ効果に劣るが、直鎖内部オレフィンを原料としたアルケニルコハク酸に、本発明の効果を損なわない範囲で、一部配合して使用することは出来る。

【0016】本発明に用いるアクリルアミド系ポリマーには、特開平7-189177、特公平1-49839、特開昭63-50597等の公知の方法により、アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドと反応性モノマー類を重合させたものが使用出来る。アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドと反応性モノマー類の配合割合は、アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド50~99重量%と反応性モノマー類1~50重量%とを重合して得られる。また、配合する反応性モノマーのイオン性により、両性、カチオン性、アニオン性等の各種イオン性のアクリルアミド系ポリマーを製造することが出来る。しかし、カチオン性モノマーは高価であり、15重量%を超えるあたりからサイズ効果の向上が頭打ちになるので、20重量%以上使用しても不経済である。また、アニオン性モノマーは、30重量%以上使用するとエマルジョンの粒子径が粗くなる傾向がありサイズ効果が低下する。分子量としては重量平均分子量で100万~400万程度のものがサイズ効果も優れ、かつ、乳化操作やハンドリングも容易であるので望ましい。

【0017】本発明に用いるデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーには、特開平8-246388、特許公報第2622965等の公知の方法によりデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合させたものが使用出来る。デンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーのデンブン類と反応性モノマー類の配合割合は、デンブン類5~85重量%と反応性モノマー類15~95重量%とをグラフト重合して得られるが、用いるデンブン類および反応性モノマーのイオン性により、両性、カチオン性、アニオン性いずれかのイオン性を有するポリマーを製造することが出来る。デンブン類が5重量%未満の場合には反応性モノマーによるグラフト化が十分に進行せず、不均一なポリマーになり本発明の効果をj得ることは出来ない。また85重量%を超える場合は、デンブンの老化が急激に進行するため、ポリマーの保存性が極めて悪くなり実用的ではない。分子量としては重量平均分子量で100万~400万のものがサイズ効果も優れ、かつ、乳化操作やハンドリングも容易であるので望ましい。

【0018】アクリルアミド系ポリマーあるいはデンブン類のグラフト重合に用いる反応性モノマー類としてはカチオン性モノマーおよび/またはそれらの塩類、アニオン性モノマーおよび/またはそれらの塩類、ノニオン性モノマーなどを使用出来る。

【0019】カチオン性モノマーおよび/またはそれらの塩類の例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジェチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジェチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジェチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の3級アミノ基を有するモノマーと塩酸、硫酸、燐酸もしくは酢酸などの無機酸ないしは有機酸の塩類、あるいは3級アミノ基を有するモノマーと塩化メチル、臭化メチル等のアルキルハライド、塩化ベンジル、臭化ベンジル等のアリールアルキルハライド、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリン等の4級化剤との反応によって得られる4級アンモニウム塩を含有するモノマーを使用することが出来、これらのモノマーは2種類以上の併用も可能である。

【0020】アニオン性モノマーおよび/またはそれらの塩類の例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等のジカルボン酸、およびスルホン酸類、またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を使用することが出来、これらのモノマーは2種類以上の併用も可能である。

【0021】ノニオン性モノマーとしては、N,Nジメチル(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレング

リコールジ（メタ）アクリレート、スチレン等を使用することが出来る。また、デンブン類のグラフト重合に用いるノニオン性モノマーとしてはアクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドももちろん使用することが出来る。これらのモノマーは2種類以上の併用も可能である。

【0022】本発明に用いるデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーのデンブン類としてはコーン原料、馬鈴薯原料、甘藷原料、タピオカ原料等の様々な原料を使用することが出来る。また、デンブン類のイオン性としては、ノニオン性、カチオン性、アニオン性、および両性のいずれでも使用出来るし、二種類以上の併用も可能である。

【0023】本願発明に用いる乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物とは、アルケニルコハク酸無水物に乳化剤を前もって配合し、乳化を容易にしたアルケニルコハク酸無水物のことであり、この乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアラキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルおよびその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルおよびその塩、ポリオキシエチレンアラキルフェニルエーテルリン酸エステルおよびその塩等のアニオン乳化剤およびポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアラキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン乳化剤を使用することが出来る。これらの乳化剤は、アルケニルコハク酸無水物100重量部に対して1～10重量部配合して使用される。

【0024】アクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーの配合量は、自己乳化型アルケニルコハク酸無水物の固形分1に対して、前記のポリマーを固形分重量比で0.05～5混合すれば良い。具体的には、乳化剤を配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物と水を同時に、右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を通過させ乳化後、さらに続けて、0.1～3重量%程度に希釈したアクリルアミド系ポリマーおよび／またはデンブン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーの水溶液を、連続的に右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を通過させ混合することによって、ポリマーによる保護コロイドによって安定化されたアルケニルコハク酸無水物エマルジョンを得る。これを必要

量パルプスラリー中に添加し、紙のサイジングに用いれれば良い。

【0025】本発明における乳化と混合は、操作上右捻りエレメントと左捻りエレメントとを軸方向に交互にかつ隣接するエレメントの端部を交叉させて配列してなる静止混合手段を用いて、まず自己乳化型アルケニルコハク酸無水物の乳化を行った後、ポリマーの混合を行う。すなわち、順番的には自己乳化型アルケニルコハク酸無水物のエマルジョンの調製後、ポリマーによる保護コロイドを形成せしめることにより、先に調製されたエマルジョンの安定化が可能となる。そのため乳化と混合の順番を逆にすると、エマルジョンに対する保護コロイドが良好に形成されず本発明の効果を発揮出来ない。

【0026】本発明に係る紙のサイジング方法は、中性・アルカリ抄紙においては、従来のアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤による紙のサイジング方法の場合と全く同様に種箱等に添加して使用出来る。さらに、酸性抄紙においては、パルプスラリーに添加する前または後で、硫酸バンドを添加してpH4.0～7.0に調整することによってパルプに定着させることが出来る。

【0027】本発明に係るサイズ剤の使用量は、内添サイジングの場合は、乾燥パルプの重量に基づいて、パルプに対し0.01～1.0重量%、好ましくは0.02～0.5重量%の範囲である。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0029】＜ポリマーの調製その1：アクリルアミド系ポリマーの場合＞

参考例1

攪拌機、温度計、冷却管および窒素導入管を備えた1リットルの4つ口セパラブルフラスコに、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド23.4g、マレイン酸8.7g、アクリルアミド67.9g、および蒸留水556gを秤量し、これに磷酸2.8gを加えてpHを4.0に調整した。これに2-メルカプトエタノール0.04gを加えて窒素置換し、攪拌下で70℃まで昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを加えて重合反応を開始し、同温度でさらに2時間保持した。得られたポリマーの25℃における粘度は10400cpsで、固形分は16.9%であった。コロイド滴定法により、ポリマーのイオン基を定量したところカチオン基、アニオン基ともに仕込み量通りに導入されていた。

【0030】参考例2～3および比較参考例1

原料の仕込み量を表1に示す通りとし、その他は参考例1と同様の操作を行ない表1に示す性状のポリマーを得た。尚、重合時のpHは磷酸または苛性ソーダで各々pH4.0に調整した。

【0031】＜ポリマーの調製その2：デンプン類に反応性モノマー類をグラフト重合してなるポリマーの場合＞

参考例4

攪拌機、温度計、冷却管および窒素導入管を備えた1リットルの4つ口セパラブルフラスコに、低粘度化処理を施した両性デンプン（タピオカ原料）の20重量%濃度水溶液450g、50重量%濃度のアクリルアミド水溶液108g、ジメチルアクリルアミド0.6g、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド2.6g、80重量%濃度のアクリル酸3.5gおよび蒸留水335.3gを秤量し、燐酸を加えてpHを4.0に調整した。これに2-メルカプトエタノール0.04gを加えて窒素置換し、攪拌下で内温70℃まで昇温した。次いで過硫酸アンモニウム1.0gを加えて重合反応を開始し、同温度で3時間保持させた後、蒸留水100gを加え希釈した。得られたポリマーの25℃における粘度は6000cpsで固形分は15.2%であった。

【0032】参考例5～7および比較参考例2

仕込み原料の配合を表1に示す通りとし、その他は参考例4と同様の操作を行い表1に示す性状のポリマーを得た。尚、重合時のpHは燐酸または苛性ソーダで各々p*

*H4.0に調整した。合成したポリマーは室温で保存安定性の観察を行なった。その結果、比較参考例2以外は3ヶ月でポリマー性状に変化は見られず保存安定性に問題はなかったが、比較参考例2のポリマーのみ1ヶ月を越えると、原料デンプン自体の老化現象に起因するポリマーの流動性が損なわれる現象が見られ、保存安定性が劣った。尚、表1中の略号は次の通りである。

AM：アクリルアミド

DMAA：ジメチルアクリルアミド

DMP：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMBc：[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]ベンジルジメチルアンモニウムクロライド

MAc：マレイン酸

AAc：アクリル酸

IAC：イタコン酸

LVAPS：低粘度化両性デンプン

LVCS：低粘度化カチオン性デンプン

LVAS：低粘度化アニオン性デンプン

LVNS：低粘度化ノニオン性デンプン

【0033】

【表1】

ポリマー	デンプン類	組成（g）			物性値		保存安定性
		ノニオン性モノマー	カチオン性モノマー	アニオン性モノマー	固形分（%）	粘度（cps）	
参考例1		AM 67.9	DMP 23.4	MAc 8.7	16.9	10400	3ヶ月安定
参考例2		AM 83.6	DMP 16.4		16.7	9600	3ヶ月安定
参考例3		AM 56.3		MAc 44.7	15.9	7300	3ヶ月安定
参考例4	LVAPS 90	AM 54.0, DMAA 0.6	DMP 2.6	AAc 2.8	15.2	6000	3ヶ月安定
参考例5	LVCS 60	AM 82.5	DM 4.5	MAc 3.0	15.3	6700	3ヶ月安定
参考例6	LVAS 45	AM 98.7	DMP 3.2	IAC 3.1	15.1	4600	3ヶ月安定
参考例7	LVNS 105	AM 41.4	DMBc 3.6		15.0	4100	3ヶ月安定
比較参考例1		AM 65.0		MAc 35.0	16.1	8900	3ヶ月安定
比較参考例2	LVCS 135	AM 13.5	DMP 1.1	AAc 0.5	15.1	3500	1ヶ月安定

【0034】＜アルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤の調製＞

実施例1

乳化剤として非イオン性界面活性剤（商品名：アクトロン-201HA、第一工業製薬（株）製）を5g配合した自己乳化型アルケニルコハク酸無水物（商品名：パペラスNX、三菱石油（株）製）100gを、その固形分が2重量%になるように、水とともに静止混合手段（商品名：スタティックミキサー、型式C36-12-N、（株）ノリタケカンパニーリミテッド製）を通過させてエマルジョンを得た。引き続きこのエマルジョンに、固形分として2重量%になるように水で希釈した参考例1

のポリマーを同上の静止混合手段に通過させて混合した。乳化および混合圧力は静止混合手段入口で2kg/cm²であった。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物の固形分1に対して、ポリマーの固形分重量比は0.5である。

【0035】実施例2～7および比較例1～2

参考例2～7および比較参考例1～2のそれぞれのポリマーを使用し、実施例1と同様にしてアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を調製した。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物1に対して、ポリマーの固形分重量比0.5である。

【0036】比較例3

参考例1のポリマーを使用し、実施例1と同様にしてアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を調製した。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物固形分1に対して、ポリマーの固形分重量比0.03である。

【0037】比較例4

参考例1のポリマーを使用し、実施例1の場合とは乳化と混合の順番を逆にした。すなわち、実施例1において、まず自己乳化型アルケニルコハク酸無水物に参考例1のポリマーを混合し、続いてこのポリマー混合物を水により乳化した。これら乳化と混合の順番を逆にした以外は実施例1と同様な操作を行った。

【0038】比較例5

参考例1のポリマーを使用し、乳化および混合に特殊機化工業(株)製TKホモキサーM型を用いて、7000回転で2分間の乳化および混合を行う操作以外は、実施例1と同様にしてアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を調製した。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物固形分1に対して、ポリマーの固形分重量比0.5である。

【0039】比較例6

参考例1のポリマーを使用し、乳化および混合に特殊機化工業(株)製TKホモキサーM型を用いて、10000回転で5分間の乳化および混合を行う操作以外は、実施例1と同様にしてアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を調製した。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物固形分1に対して、ポリマーの固形分重量比0.5である。

【0040】比較例7

カチオン化デンプン(商品名: Cato-15, 王子ナショナル(株)製)2重量部の溶液を調製し、ポリマー水溶液の代わりにこのカチオン化デンプン溶液を用いる以外は実施例1と同様にしてアルケニルコハク酸無水物エマルジョンサイズ剤を調製した。エマルジョンサイズ剤の配合比は、アルケニルコハク酸無水物固形分1に対して、カチオン化デンプンの固形分重量比2である。

【0041】比較例8

実施例1において乳化剤を使用しない以外は同様な操作を行った。その結果、アルケニルコハク酸無水物は十分に乳化されず、不均一なアルケニルコハク酸無水物エマルジョンしか得られなかった。そのため抄紙は不可能であった。

【0042】<エマルジョン平均粒子径測定>実施例1～7および比較例1～7で得られたエマルジョンの平均粒子径は、リーズアンドノースラップ社製マイクロトラックSPAを用いて測定した。また、乳化安定性については乳化した各エマルジョンサイズ剤を室温で放置し、一日後の乳化状態について目視で観察した。これらの結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

サイズ剤	平均粒子径(μm)	1日放置後の状態
実施例1	1.1	乳化状態良好
実施例2	1.3	乳化状態良好
実施例3	1.4	凝集・沈殿
実施例4	1.2	乳化状態良好
実施例5	1.3	乳化状態良好
実施例6	1.4	凝集・沈殿
実施例7	1.2	乳化状態良好
比較例1	2.0	凝集・沈殿
比較例2	1.4	乳化状態良好
比較例3	2.2	凝集・沈殿
比較例4	2.4	凝集・沈殿
比較例5	2.5	凝集・沈殿
比較例6	1.2	凝集・沈殿
比較例7	1.1	凝集・沈殿

【0044】<中性抄紙におけるサイズ効果測定試験>晒クラフトパルプ(LBKP)を水道水により2.5重量%のパルプ濃度に希釈し、ビーターを用いてカナディアンフリーネス460ミリリットルまで叩解した。次いで得られたパルプスラリーを30℃の水道水で1.0重量%のスラリーとし、攪拌下、炭酸カルシウム(商品名: タマパールTP-121, 奥多摩工業(株)製)を対パルプ2.0重量%添加した。その後、カチオン化デンプン(商品名: Cato-F, 王子ナショナル(株)製)を対パルプ0.8重量%添加し、続いて実施例1～7および比較例1～7のアルケニルコハク酸無水物エマルジョン(アルケニルコハク酸無水物として対パルプ0.1重量%)を添加し、歩留剤(商品名: DCQ-40, ミサワセラミックス(株)製)を対パルプ0.015重量%添加して、TAPPIスタンダードマシンを用いて成紙坪量が60g/m²になるように抄紙した。薬品添加後のスラリーのpHは8.3であり、抄造水としては、水道水(pH6.8)を用いた。ここで得られた湿紙を油圧プレス機で6kg/cm²で1分間プレスし、回転ドライヤーで105℃で3分間乾燥した。得られた成紙は温度20℃、湿度65%RHの恒温恒湿室内で一日調湿後、JIS P 8122に準拠し、サイズ効果をステキヒト法により測定した。結果を表3に示す。

【0045】

【表3】

13

サイズ剤	ステキヒトサイズ度 (秒)	
	抄紙直後	1日調湿後
実施例 1	21.9	22.6
実施例 2	20.7	21.8
実施例 3	19.3	21.6
実施例 4	21.2	22.3
実施例 5	22.2	23.4
実施例 6	20.6	21.3
実施例 7	20.0	21.1
比較例 1	17.6	19.7
比較例 2	18.7	20.1
比較例 3	15.4	16.3
比較例 4	19.1	21.7
比較例 5	13.3	15.2
比較例 6	14.6	15.3
比較例 7	19.3	22.0

10

20

【0046】＜酸性抄紙におけるサイズ効果測定試験＞
 晒クラフトパルプ (LBKP) を水道水により 2.5 重量% のパルプ濃度に希釈し、ピーターを用いてカナディアンフリーネス 430 ミリリットルまで叩解した。次いで得られたパルプスラリーを 30℃ の水道水で 2.0 重量% のスラリーとし、攪拌下、硫酸バンド (対パルプ 1.0 重量%) を添加した。硫酸バンド添加後のスラリーの pH は 4.7 であった。その後、pH 4.5、30℃ の水で 0.5 重量% に希釈し、実施例 1～7 および比較例 1～7 のアルケニルコハク酸無水物エマルジョン

(アルケニルコハク酸無水物として対パルプ 0.1 重量%) を添加し、TAPPI スタンダードマシンを用いて成紙坪量が 60 g/m² になるように抄紙した。ここに得られた湿紙を油圧プレス機で 4 kg/cm² で 1 分間プレスし、回転ドライヤーで 105℃ で 3 分間乾燥した。得られた成紙は乾燥直後および温度 20℃、湿度 65% RH の恒温恒湿室内で 1 日調湿後、JIS P 8122 に準拠し、サイズ効果をステキヒト法により測定した。結果を表 4 に示す。

【0047】

【表 4】

14

サイズ剤	ステキヒトサイズ度 (秒)	
	抄紙直後	1日調湿後
実施例 1	14.4	15.3
実施例 2	13.3	13.9
実施例 3	13.7	14.2
実施例 4	14.6	15.1
実施例 5	12.4	13.8
実施例 6	13.4	14.1
実施例 7	14.5	14.7
比較例 1	11.1	12.1
比較例 2	12.3	13.6
比較例 3	3.2	5.5
比較例 4	9.0	13.2
比較例 5	8.1	12.2
比較例 6	8.3	12.9
比較例 7	9.4	13.5

【0048】＜ダンボール製造用原料を用いた中性抄紙＞
 段ボール古紙と雑誌古紙の割合が重量比で 3 対 1 である段ボールライナー製造用原料を 40℃ の水道水により 1.0 重量% のスラリーとし、攪拌下、紙力増強剤 (商品名: ポリアクロン ML-380R, ミサワセラミックス (株) 製) を対パルプ 0.3 重量% 添加した。続いて実施例 1～7 および比較例 1～7 のアルケニルコハク酸無水物エマルジョン (アルケニルコハク酸無水物として対パルプ 0.1 重量%) を添加し、歩留剤 (商品名: DCQ-40, ミサワセラミックス (株) 製) を対パルプ 0.01 重量% 添加して、TAPPI スタンダードマシンを用いて成紙坪量が 100 g/m² になるように抄紙した。薬品添加後のスラリーの pH は 7.2 であり、抄造水としては、水道水 (pH 6.8) を用いた。ここで得られた湿紙を油圧プレス機で 6 kg/cm² で 1 分間プレスし、回転ドライヤーで 105℃ で 3 分間乾燥した。得られた成紙は温度 20℃、湿度 65% RH の恒温恒湿室内で 1 日調湿後、JIS P 8122 に準拠し、サイズ効果をステキヒト法により測定した。結果を表 5 に示す。

【0049】

【表 5】

サイズ剤	ステキヒトサイズ度 (秒)	
	抄紙直後	1日調湿後
実施例 1	29.4	74.1
実施例 2	30.8	73.6
実施例 3	28.4	69.7
実施例 4	27.3	70.1
実施例 5	26.9	73.1
実施例 6	26.2	55.5
実施例 7	26.6	64.5
比較例 1	22.1	53.9
比較例 2	27.5	68.9
比較例 3	28.4	39.5
比較例 4	16.2	31.5
比較例 5	17.2	33.4
比較例 6	15.6	25.2
比較例 7	13.0	20.5

【0050】＜抄紙機での汚れ発生模擬試験＞抄紙機で発生する汚れを実用新案登録第2533341号に記載の模擬試験機を用いて比較した。図1に汚れ試験装置を示す。1は内容積10リットルの下部槽（液面面積600cm²）である。2は内容積5リットルの上部槽（液面面積300cm²）である。3はパルプスラリー循環ポンプ、4はスロープ、5はそれぞれの槽の攪拌機であ＊

＊る。スロープの角度 β は15度で、材質は鏡面仕上げしたステンレス製で、長さ40cmであり、上部槽と下部槽の液面高低差は40cmである。上部液槽からスロープ、およびスロープから下部液槽への接続は角度 α が70度の傾斜板7、8によった。

【0051】この装置を用いて、実施例1～7および比較例1～7の自己乳化型アルケニルコハク酸無水物エマルジョンの汚れ発生試験を行った。まず、離解した0.5重量%濃度の晒シクラフトパルプ（カナディアンフリーネス450ミリリットル）10リットルを第1槽に入れて50℃に加温後、攪拌下（200rpm）で所定の薬品、ここでは中性抄紙を想定し、カチオン化デンプン（商品名：Cato-F、王子ナショナル（株）製）0.8重量%、炭酸カルシウム（商品名：タマパールTP-121、奥多摩工業（株）製）20重量%、アルケニルコハク酸無水物エマルジョン0.2重量%、歩留剤（商品名：DCQ-40、ミサワセラミックス（株）製）0.015重量%をパルプ固形分に対して添加した。こうして得られたパルプスラリーを循環ポンプにより2リットル/分の流量で上部槽へ送入し、オーバーフローしたパルプスラリーは、4のスロープを流して下部槽へ戻した。この循環を2時間行い、下部槽に発生した泡状のスカムや汚れを目視により比較するとともに、発生した泡状のスカムの重量を測定した。結果を表6に示す。

【0052】

【表6】

サイズ剤	泡と汚れの発生状況	発生した泡の重量 (g)
実施例 1	2時間経過後微量発生	0.3
実施例 2	2時間経過後微量発生	0.4
実施例 3	1.5時間経過後より微量発生	0.5
実施例 4	1.5時間経過後より微量発生	0.4
実施例 5	2時間経過後微量発生	0.3
実施例 6	2時間経過後微量発生	0.3
実施例 7	1時間経過後より少量発生	0.5
比較例 1	45分経過後より少量発生	0.4
比較例 2	1時間経過後より微量発生	0.3
比較例 3	15分経過後より少量発生	1.2
比較例 4	開始直後より少量発生	1.9
比較例 5	45分経過後より少量発生	0.8
比較例 6	30分経過後より少量発生	1.1
比較例 7	1.5時間経過後より微量発生	0.4

【0053】

【発明の効果】本発明の紙のサイジング方法は、硫酸パ

ンドを定着剤として用いる酸性領域でも十分にサイズ効果を発揮し、酸性～中性・アルカリ性の広いpH範囲に

においても、また、様々な種類のパルプ原料適用条件下でも使用することが出来る。また、エマルションは物理的安定性や耐加水分解性に優れるため、抄紙工程に汚れが発生しにくい。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1に汚れ模擬試験機概念図を示す。

【符号の説明】

1…下部液槽

2…上部液槽

3…パルプスラリー循環ポンプ

4…スロープ

5…攪拌機

6…ヒーター

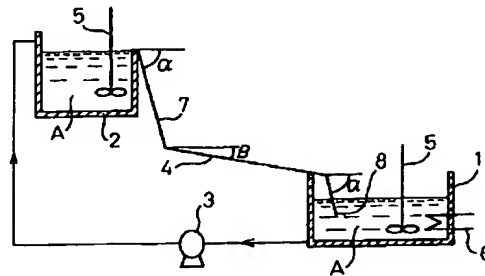
7…傾斜板

8…傾斜板

A…パルプスラリー

【図1】

図1



フロントページの続き

(72) 発明者 武田 保亮
神奈川県横浜市鶴見区北寺尾6-6-A
406
(72) 発明者 渡辺 政勝
埼玉県上尾市西宮下4-235-4 第1ブ
ルーハイツ101

(72) 発明者 吉久 徹
埼玉県越谷市南萩島428-7
(72) 発明者 吉田 秀頭
埼玉県川口市芝2-5-1 BOX HO
NDA103
Fターム(参考) 4L055 AG41 AG48 AG70 AG71 AG72
AG73 AG92 AG97 AH11 AH29
AH33 AH50 EA32 FA08 FA17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.